非平衡系の熱揺らぎ

東京工業大学・応用物理
北原和夫

1. 非平衡熱力学[1]

まず、平衡熱力学を非平衡系に拡張する。濃度勾配、温度勾配などのある系は、系全体としは平衡状態にないが、部分においては熱力学変数が定義できると考えられる。つまり、エネルギー密度、エントロピー密度、質量密度、温度、圧力などが空間的に変化しているものと考える。非平衡系として流体を考える。流体は流れをもつ。流れを含む不可逆過程として粘性現象がある。粘性現象も熱力学の枠組みで捉えようとすると、運動量密度も熱力学変数として加えておく必要がある。

Gibbs-Duhem 関係式

$$sdT = dP - \sum_{\alpha=1}^{c} \rho_\alpha d\mu_\alpha, \quad Ts = e + P - \sum_{\alpha=1}^{c} \mu_\alpha \rho_\alpha$$

において、さらに、流体の質量流の効果を考慮する。時刻 t において、考える系の内部の位置 $\mathbf{r}$ にある質量流の流速の場を $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ と表す。この部分系は運動エネルギーを持つ。また，外場によるポテンシャルエネルギーも存在する。よって内部エネルギー，運動エネルギー，ポテンシャルエネルギーを足した全エネルギーの密度

$$\varepsilon \equiv e + \rho\frac{u^2}{2} + \rho\Omega$$

が保存量の密度となる。Ωは単位質量当たりのポテンシャルエネルギーであり、

$$\rho\Omega = \sum_\alpha \rho_\alpha \omega_\alpha$$

と表される。ω_αは成分αの単位質量に働く外力のポテンシャルである。すなわち，成分αの単位質量に対しては，外力は

$$\mathbf{F}_\alpha = -\nabla\omega_\alpha$$

となる。

上の関係式を書き換えると、

$$Ts = \varepsilon - \rho\frac{u^2}{2} - \sum_{\alpha=1}^{c} \rho_\alpha\omega_\alpha + P - \sum_{\alpha=1}^{c} \mu_\alpha\rho_\alpha$$

となる。両辺を微分し，Gibbs-Duhem 関係式を用いると，

$$ds = \frac{1}{T}d\varepsilon - \left(\frac{\mathbf{u}}{T}\right)\cdot d(\rho\mathbf{u}) - \sum_{\alpha=1}^{c}\frac{1}{T}\left(\mu_\alpha + \omega_\alpha - \frac{u^2}{2}\right)d\rho_\alpha - \sum_{\alpha=1}^{c}\frac{\rho_\alpha}{T}d\omega_\alpha$$

が得られる。ε、$\rho\mathbf{u}$ 、ρ_αは、それぞれ全エネルギー密度、運動量密度、質量密度であり、「保存量」の密度であることに注意する。この微分式は次のような意味を持つ。

一般にエントロピー密度 s が保存量密度α_iの関数であるとき、エントロピー密度 s の微分

$$ds = \sum_i F_i d\alpha_i$$

[1] I. Prigogine, *Etude Thermodynamique des Processus Irréversibles* (Desoer, 1947): S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-equilibrium Thermodynamics* (North Holland, 1962; Dover, 1984).

の係数 F_iを「熱力学的力」と呼ぶ。隣合う二つの部分系 A, Bにある保存量αの移動が起こるものとする。A から B に$\delta\alpha$だけ移動したとすると全系の単位体積当たりのエントロピー変化は

$$[s_A(\alpha_A - \delta\alpha) + s_B(\alpha_B + \delta\alpha)] - [s_A(\alpha_A) + s_B(\alpha_B)] \simeq \left(-\frac{\partial s_A}{\partial \alpha_A} + \frac{\partial s_B}{\partial \alpha_B}\right)\delta\alpha = (-F_A + F_B)\,\delta\alpha.$$

ここで s_A、s_Bはそれぞれ部分系 A, Bのエントロピーを表す。熱力学第二法則によると、変化の後にはエントロピーは非減少であるから、$\delta\alpha > 0$ が自発過程として起こるためには、$F_A < F_B$でなければならない。つまり、保存量の移動は熱力学力が増大する方向に起こる。保存量の輸送は熱力学力の勾配に沿って起こる。よって、例えば、αがエネルギー密度であるとき、これに対応する熱力学的力は、温度の逆数 $1/T$となる。したがって、$1/T$の勾配方向に熱が流れる。粒子の拡散の場合、$-(\mu_\alpha - \rho u^2/2)/T$ が熱力学的力であり、その勾配によって粒子拡散が起こる。

しかしながら、エントロピーは非保存量を独立変数としてもっていても良い。例えば、電気双極子モーメントや磁気双極子モーメントなどは生成消滅できる。このような非保存量の密度をβ_iとして、エントロピー密度を

$$ds = \sum_i F_i d\alpha_i + \sum_i G_i d\beta_i$$

と表すことにしよう。そうすると非保存量の変化$\delta\beta > 0$ が自発過程として起こるためには、$ds = Gd\beta$ において $G > 0$ でなければならない。よって$\dot{\beta} \propto G$ ということになる。

熱力学変数の微分式

$$ds = \frac{1}{T}d\varepsilon - \left(\frac{\mathbf{u}}{T}\right)\cdot d(\rho\mathbf{u}) - \sum_{\alpha=1}^{c}\frac{1}{T}\left(\mu_\alpha + \omega_\alpha - \frac{u^2}{2}\right)d\rho_\alpha - \sum_{\alpha=1}^{c}\frac{\rho_\alpha}{T}d\omega_\alpha$$

で表される変化は部分系における状態変化を表現するものと解釈される。$\varepsilon, \rho, \mathbf{u}, \rho_\alpha$は時間 t と空間 $\mathbf{r}$ の関数であり、各部分系の状態を記述する。部分系は流れに乗って動いているが，熱力学関係式における微分は、動いている部分系内における時間変化と見なされる。よって、

$$d \to \frac{D}{Dt}$$

という読み替えが可能となる。そうすると，Gibbs-Duhem の関係式は物理量の時間変化を表すものとして

$$s\frac{DT}{Dt} = \frac{DP}{Dt} - \sum_{\alpha=1}^{c}\rho_\alpha\frac{D\mu_\alpha}{Dt}$$

となる。また、エントロピーの微分式も、時間変化を表す式として

$$\frac{Ds}{Dt} = \frac{1}{T}\frac{D\varepsilon}{Dt} - \frac{\mathbf{u}}{T}\cdot\frac{D(\rho\mathbf{u})}{Dt} - \sum_{\alpha=1}^{c}\frac{\mu_\alpha^*}{T}\frac{D\rho_\alpha}{Dt} - \sum_{\alpha=1}^{c}\frac{\rho_\alpha}{T}\frac{D\omega_\alpha}{Dt}$$

となる。ここで

$$\mu_\alpha^* \equiv \mu_\alpha + \omega_\alpha - \frac{u^2}{2}$$

と略記した。

エントロピーの時間変化が保存量の時間変化で与えられたから、あとは保存量に対する発展方程式（保存則）と組み合わせれば良い。

質量保存則は

$$\frac{\partial\rho_\alpha}{\partial t} + \mathrm{div}\mathbf{J}_\alpha = \sum_r m_\alpha \nu_{\alpha r} w_r$$

と表される。ρ_αは成分αの質量密度、$\mathbf{J}_\alpha$は成分αの物質流束である。すなわち、物質の流れの方向を向き、大きさは単位時間に単位面積を通過する質量である。右辺は化学反応を表す。w_rは反応rの進行速度、$\nu_{\alpha r}$は成分は化学量論係数である。例えば、反応rが

$$2H_2 + O_2 \to 2H_2O$$

の場合、

$$\nu_{H_2} = -2, \quad \nu_{O_2} = -1, \quad \nu_{H_2O} = +2$$

である。w_rは、単位時間に物質αが$\nu_{\alpha r} w_r$モル生成されることを表す。m_αは１モルの質量（すなわち、分子量）である。

成分αについての和をとると、

$$\frac{\partial}{\partial t}\sum_{\alpha=1}^{c}\rho_\alpha + \mathrm{div}\sum_{\alpha=1}^{c}\mathbf{J}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{c}\sum_{r} m_\alpha \nu_{\alpha r} w_r$$

となるが、反応の前後で質量が保存するので、

$$\sum_{\alpha=1}^{c} m_\alpha \nu_{\alpha r} = 0$$

である。各成分の質量密度を加え合わせたものを質量密度ρと定義する。

$$\rho = \sum_{\alpha=1}^{c}\rho_\alpha$$

また、流速場$\mathbf{u}$は質量流束全体を質量密度で割ったものとして定義される。

$$\mathbf{u} = \frac{1}{\rho}\sum_{\alpha=1}^{c}\mathbf{J}_\alpha$$

以上より質量に対する連続の式が得られる。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathrm{div}(\rho\mathbf{u}) = 0$$

また成分αの拡散流束$\mathbf{j}_\alpha$は相対的な質量流束として定義される。

$$\mathbf{j}_\alpha = \mathbf{J}_\alpha - \rho_\alpha \mathbf{u}$$

実際、$\mathbf{J}_\alpha = \rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha$と書くと、$\mathbf{u}_\alpha$は成分$\alpha$の質量流の流速であるから、上で定義される拡散流は$\mathbf{j}_\alpha = \rho_\alpha(\mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u})$と表される。つまり、相対速度$\Delta\mathbf{u}_\alpha \equiv \mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u}$に密度$\rho_\alpha$を乗じたものである。

運動量保存則はいわゆる Navier-Stokes 方程式である。空間方向成分$i = x, y, z$について

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \sum_{j=x,y,z}\frac{\partial(\rho u_i u_j + P\delta_{ij} - \sigma'_{ij})}{\partial x_j} = \rho F_i$$

と表される。ここで,

$$\rho\mathbf{F} = \sum_{\alpha=1}^{c}\rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha$$

である。また，空間方向の成分jについての和をとるが，以下では、和の記号は省略する。Pは静水圧、σ'_{ij}は粘性応力テンソルである。ベクトルで表すと、

$$\frac{\partial(\rho\mathbf{u})}{\partial t} + \nabla : (\rho\mathbf{u}\mathbf{u} + P\mathbf{1} - \boldsymbol{\sigma}') = \rho\mathbf{F}$$

となる。ここで、

$$(\nabla : \mathbf{AB})_i = \nabla_j A_j B_i = \frac{\partial}{\partial x_j} A_j B_i$$

の意味である。いま，外力は時間に依存しないものとする。

$$\frac{\partial \omega_\alpha}{\partial t} = 0$$

そうすると，

$$\sum_{\alpha=1}^{c} \rho_\alpha \frac{D\omega_\alpha}{Dt} = \sum_{\alpha=1}^{c} \rho_\alpha (\mathbf{u}\cdot\nabla)\omega_\alpha = -\sum_{\alpha=1}^{c} \rho_\alpha (\mathbf{u}\cdot\mathbf{F}_\alpha) = -\rho(\mathbf{u}\cdot\mathbf{F})$$

となる。

エネルギー保存則は

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \mathrm{div}(\varepsilon\mathbf{u} + P\mathbf{u} + \mathbf{j}_\varepsilon) = 0$$

と表される。$\varepsilon\mathbf{u} + P\mathbf{u}$ は対流によって質量とともに運ばれるエネルギーであり、$\mathbf{j}_\varepsilon$はそれ以外のエネルギー流束を表す。

これらを用いると、結局エントロピーの変化に対して

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \mathrm{div}\mathbf{j}_s = \sigma[S]$$

という形が得られる。$\mathbf{j}_s$はエントロピー流束である。

$$\mathbf{j}_s = s\mathbf{u} + \frac{1}{T}\left(\mathbf{j}_\varepsilon + \mathbf{u} : \boldsymbol{\sigma}' + \sum_{\alpha=1}^{c} \mu^*_\alpha \mathbf{j}_\alpha\right)$$

空間方向成分で表すと

$$j_{si} = su_i + \frac{1}{T}\left(j_{\varepsilon i} + u_j\sigma'_{ij} + \sum_{\alpha=1}^{c} \mu^*_\alpha j_{\alpha i}\right)$$

となる。また$\sigma[S]$ はエントロピー生成速度を表し、

$$\sigma[S] = \nabla\left(\frac{1}{T}\right)\cdot\mathbf{j}_\varepsilon + \nabla\left(\frac{\mathbf{u}}{T}\right) : \boldsymbol{\sigma}' - \sum_{\alpha=1}^{c} \nabla\left(\frac{\mu^*_\alpha}{T}\right)\cdot\mathbf{j}_\alpha + \sum_r \frac{A_r}{T} w_r$$

と表される。エントロピー生成速度が保存量の輸送に関しては

(熱力学的力の勾配) x (保存量の流束の不可逆部分)

という形に書かれていることに注意されたい。また、化学反応については、親和力と進行度の積になっている。ここで、親和力は、

$$A_r = -\sum_{\alpha=1}^{c} m_\alpha \nu_{\alpha r} \mu_\alpha$$

で定義される。

よって、熱力学的力と対応する不可逆的流束を表にすると以下のようになる。

保存量	輸送に対する熱力学的力	不可逆的流束
エネルギー	$\nabla\left(\frac{1}{T}\right)$	$\mathbf{Q}$(熱流)
運動量	$-\nabla\left(\frac{\mathbf{u}}{T}\right)$	$-\boldsymbol{\sigma}'$(粘性応力)
質量	$-\nabla\left(\frac{\mu_\alpha^*}{T}\right)$	$\mathbf{j}_\alpha$(拡散流束)

通常の文献では

$$\mathbf{j}_\varepsilon = \mathbf{Q} - \mathbf{u} : \boldsymbol{\sigma}'$$

と書いて熱流 $\mathbf{Q}$ を定義する。そうすると、エントロピー生成速度は

$$\sigma[S] = \nabla\left(\frac{1}{T}\right)\cdot\mathbf{Q} + \frac{\nabla\mathbf{u}}{T} : \boldsymbol{\sigma}' - \sum_{\alpha=1}^{c}\left[\nabla\left(\frac{\mu_\alpha}{T}\right) - \frac{\mathbf{F}_\alpha}{T}\right]\cdot\mathbf{j}_\alpha + \sum_r \frac{A_r}{T} w_r$$

となる。

2. 線形熱力学

以上のようにして、現象論的方程式は，保存量密度

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} \rho \\ \mathbf{j} \\ \varepsilon \end{pmatrix}$$

に対する保存則を、流量 $\mathbf{J}_i$、生成速度$\sigma[\alpha_i]$ を用いて

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial t} + \mathrm{div}\mathbf{J}_i = \sigma[\alpha_i]$$

と表す。$\mathbf{j} \equiv \rho\mathbf{u}$ は質量の流量である。さらに，流量を二つの部分に分けて，可逆部分 $\mathbf{J}_i^r$ と不可逆部分 $\mathbf{J}_i^{irr}$ に分けることにができる。可逆部分は上の定義から

$$\mathbf{J}_i^r = \begin{pmatrix} \mathbf{j} \\ \rho\mathbf{u}\mathbf{u} + 1P \\ \mathbf{u}(\varepsilon + P) \end{pmatrix}$$

である。不可逆部分は

$$\mathbf{J}_i^{irr} = \begin{pmatrix} 0 \\ -\boldsymbol{\sigma}' \\ \mathbf{j}_\varepsilon \end{pmatrix}$$

である。熱力学的力を

$$F_i = \begin{pmatrix} -\dfrac{\mu^*}{T} \\[2ex] -\dfrac{\mathbf{u}}{T} \\[2ex] \dfrac{1}{T} \end{pmatrix}$$

と表すと、保存量の輸送に対する力はその勾配である。

$$\mathbf{X}_i = \nabla F_i = \begin{pmatrix} -\nabla\dfrac{\mu^*}{T} \\[2ex] -\nabla\dfrac{\mathbf{u}}{T} \\[2ex] \nabla\dfrac{1}{T} \end{pmatrix}.$$

線形熱力学においては、$\mathbf{J}_i^{irr}$ と $\mathbf{X}_i = \nabla F_i$ との間に線形関係を仮定する。

$$\begin{cases} (\mathbf{J}_{j_k}^{irr})_l = -\sigma'_{kl} = L_{k\ell,in}\left(\frac{\partial}{\partial x_i}F_{j_n}\right) + L_{k\ell,i}\left(\frac{\partial}{\partial x_i}F_{\epsilon}\right), \\ (\mathbf{J}_{\epsilon}^{irr})_i = L_{i,k}\left(\frac{\partial}{\partial x_k}F_{\epsilon}\right) + L_{i,k\ell}\left(\frac{\partial}{\partial x_k}F_{j_\ell}\right) \end{cases}$$

ここで

$$\begin{cases} L_{ij,k\ell} = T\eta\left(\delta_{i\ell}\delta_{jk} + \delta_{ik}\delta_{j\ell} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\delta_{k\ell}\right) + T\zeta\delta_{ij}\delta_{k\ell} \\ L_{i,jk} = L_{jk,i} = L_{jk,i\ell}u_\ell \\ L_{i,j} = \lambda\delta_{ij} + L_{i,jk}u_k \end{cases}$$

とおくと，現象論的発展方程式となる。つまり、現象論的方程式は、運動量密度 $\mathbf{j}$ も熱力学変数と含めると、線形熱力学の枠内で完全に表現できる。つまり、不可逆流は熱力学的力の空間勾配の線形関数である。

さらに、

$$\mathbf{J}_i^{irr} = \sum_j \int d^3\mathbf{r}' \ \ D_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}')F_j(\mathbf{r}')$$

と表すことができる。$D_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ は次のような形になる。

$$D_{j_k j_\ell}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{\partial}{\partial x_i}L_{ik,j\ell}(\mathbf{r})\frac{\partial}{\partial x'_j}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$$

ここで、

$$L_{ik,j\ell}(\mathbf{r}) = T\eta\left(\delta_{i\ell}\delta_{jk} + \delta_{ij}\delta_{k\ell} - \frac{2}{3}\delta_{ik}\delta_{j\ell}\right) + T\zeta\delta_{ik}\delta_{j\ell}$$

同様にして

$$D_{j_k\epsilon}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{\partial}{\partial x_i}L_{ik,j\ell}(\mathbf{r})u_\ell(\mathbf{r})\frac{\partial}{\partial x'_j}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \frac{\partial}{\partial x_i}L_{ik,j}(\mathbf{r})\frac{\partial}{\partial x'_j}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$$

となる。ここで

$$L_{ik,j}(\mathbf{r}) = L_{ik,j\ell}(\mathbf{r})u_\ell(\mathbf{r})$$

また、

$$D_{\epsilon\epsilon}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{\partial}{\partial x_i}L_{i,j}(\mathbf{r})\frac{\partial}{\partial x'_j}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$$

となる。ここで、

$$L_{i,j}(\mathbf{r}) = \lambda(\mathbf{r})\delta_{ij} + L_{ik,j}(\mathbf{r})u_k(\mathbf{r})$$

と表す。

以上のように表すと、例えば、

$$\begin{aligned} \int d^3\mathbf{r}' D_{j_k j_\ell}(\mathbf{r},\mathbf{r}')G_{j_\ell}(\mathbf{r}') &= \int d^3\mathbf{r}' G_{j_\ell}(\mathbf{r}')\frac{\partial}{\partial x_i}L_{ik,j\ell}(\mathbf{r})\frac{\partial}{\partial x'_j}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \\ &= \frac{\partial}{\partial x_i}L_{ik,j\ell}(\mathbf{r})\int d^3\mathbf{r}' G_{j_\ell}(\mathbf{r}')\frac{\partial}{\partial x'_j}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = -\frac{\partial}{\partial x_i}L_{ik,j\ell}(\mathbf{r})\frac{\partial}{\partial x_j}G_{j_\ell}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

などとなる。

3. 熱力学揺らぎ現象論[2]

本節では、質量密度、運動量密度、エネルギー密度など場の量に対するFokker-Planck方程式を求める。その際に、Fokker-Planck方程式が漸近的に $t\to\infty$ で平衡分布を与え、かつ平均値（一次のモーメント）に対する方程式が通常の流体方程式となるようにする。この二つの条件によってFokker-Planck方程式の形がほぼ決定できる。

我々は巨視的保存量の集合 $\{\alpha\}$ を考えることにする。時刻 t においてこれらの物理量が実現する確率汎関数を $P(\{\alpha\},t)$ とする。平衡状態においては

$$P_{eq}(\{\alpha\}) \propto \exp\left(\frac{S}{k_B}\right)$$

となる。ここで S は全系のエントロピーで

$$S=\int d^3\mathbf{r}\quad s(\mathbf{r},t)$$

と表される。

ここで、一般の非平衡状態において確率汎関数は関数空間におけるFokker-Planck方程式に従うものとする。

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}P(\{\alpha\},t) \quad &= -\int d^3\mathbf{r}\sum_i \frac{\delta}{\delta\alpha_i(\mathbf{r})}\left[G_i(\mathbf{r})P(\{\alpha\},t)\right] \\ &+\int d^3\mathbf{r}\sum_{ij}\frac{\delta}{\delta\alpha_i(\mathbf{r})}\int d^3\mathbf{r}' D_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\left[-\frac{\delta S}{\delta\alpha_j(\mathbf{r}')}+k_B\frac{\delta}{\delta\alpha_j(\mathbf{r}')}\right]P(\{\alpha\},t)\end{aligned}$$

$G_i(\mathbf{r})$ や $D_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ は $\{\alpha\}$ の汎関数でもある。また, $\delta/\delta\alpha_i(\mathbf{r})$ は汎関数微分を表す[3]。

もし、

$$\int d^3\mathbf{r}\sum_j\left[\frac{\delta G_j(\mathbf{r})}{\delta\alpha_j(\mathbf{r})}+k_B G_j(\mathbf{r})\frac{\delta S}{\delta\alpha_j(\mathbf{r})}\right]=0$$

でかつ、$D_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ が行列として正値であれば、Fokker-Planck方程式が漸近安定性をもつことを示すことができる。そのために H 関数を導入する。

$$H(t)\equiv\int D\alpha\quad P(\{\alpha\},t)\ln\left(\frac{P(\{\alpha\},t)}{P_{eq}(\{\alpha\})}\right)=\int D\alpha\quad P(\{\alpha\},t)\left[\ln P(\{\alpha\},t)-\frac{S(\{\alpha\})}{k_B}\right]$$

とおく。ここで $\int D\alpha$ は汎関数積分を表す。すなわち、Feynmanの経路積分のように、$a=x_0<x_1<\cdots<x_N=b$ として $\alpha(x_0)=\alpha_0,\alpha(x_1)=\alpha_1,\cdots,\alpha(x_N)=\alpha_N$ に対する多重積分 $\int d\alpha_0\int d\alpha_1\cdots\int d\alpha_N$ と見なす。

$$\frac{dH}{dt}=\int D\alpha\quad\left[\frac{\partial P}{\partial t}\left(\ln P-\frac{S}{k_B}\right)+\frac{\partial P}{\partial t}\right]=\int D\alpha\quad\frac{\partial P}{\partial t}\left(\ln P-\frac{S}{k_B}\right)$$

---

[2]L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Fluid Mechanics* (Pergamon, 1959), Chap. 17; W. van Saarloos, D. Bedeaux and P. Mazur, *Physica* **107A** (1981) 109, 147.; K. Kitahara, K. Miyazaki, M. Malek-Mansour and G. Nicolis, *Noise in Physical Systems and 1/f Fluctuations* (Eds., T. Musha, S. Sato and M. Yamamoto, Ohmsha, 1991) p. 611.

[3]I. M. Gelfand and S. V. Fomin, *Calculus of Variations* (Prentice Hall, 1965).

ここで、規格化条件

$$\int D\alpha \quad P(\{\alpha\},t)=1$$

を用いた。よって Fokker-Planck 方程式より

$$\begin{aligned}\frac{dH}{dt} &= -\sum_i \int D\alpha \left(\frac{\delta}{\delta\alpha_i(\mathbf{r})}[G_i(\mathbf{r})P]\right)\left(\ln P - \frac{S}{k_B}\right)\\ &+\sum_{ij}\int D\alpha \quad \left[\frac{\delta}{\delta\alpha_i(\mathbf{r})}D_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\left(-\frac{\delta S}{\delta\alpha_j(\mathbf{r}')}+k_B\frac{\delta}{\delta\alpha_j(\mathbf{r}')}\right)P\right]\left(\ln P-\frac{S}{k_B}\right)\end{aligned}$$

ここで部分積分を行うと、

$$\begin{aligned}\frac{dH}{dt} &= \sum_i \int D\alpha \quad \{G_i(\mathbf{r})P\}\left(\frac{1}{P}\frac{\delta P}{\delta\alpha_i(\mathbf{r})}-\frac{1}{k_B}\frac{\delta S}{\delta\alpha_i(\mathbf{r})}\right)\\ &-\sum_{ij}\int D\alpha \quad D_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\left[\left(-\frac{\delta S}{\delta\alpha_j(\mathbf{r}')}+k_B\frac{\delta}{\delta\alpha_j(\mathbf{r}')}\right)P\right]\left(\frac{1}{P}\frac{\delta P}{\delta\alpha_i(\mathbf{r})}-\frac{1}{k_B}\frac{\delta S}{\delta\alpha_i(\mathbf{r})}\right).\end{aligned}$$

よって

$$\begin{aligned}\frac{dH}{dt} &= \sum_i \int D\alpha \left[G_i(\mathbf{r})\frac{\delta P}{\delta\alpha_i(\mathbf{r})}-\frac{G_i(\mathbf{r})P}{k_B}\frac{\delta S}{\delta\alpha_i(\mathbf{r})}\right]\\ &-\sum_{ij}\int D\alpha\frac{D_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{k_B P}\left[-\frac{\delta S}{\delta\alpha_j(\mathbf{r}')}P+k_B\frac{\delta P}{\delta\alpha_j(\mathbf{r}')}\right]\left[k_B\frac{\delta P}{\delta\alpha_i(\mathbf{r})}-\frac{\delta S}{\delta\alpha_i(\mathbf{r})}P\right]\end{aligned}$$

第一項は上の条件を使うと

$$\int D\alpha \sum_i \int d\mathbf{r} \quad \frac{\delta}{\delta\alpha_i(\mathbf{r})}[G_i(\mathbf{r})P]$$

という形にまとまり、汎関数積分で落ちる。第二項は二次形式になっているから D_{ij} の正値性によって負である。よって H 関数は単調減少関数である。

$$\frac{dH}{dt}\leq 0$$

一方、

$$\ln x \geq 1-\frac{1}{x}$$

を用いると、

$$H=\int D\alpha \quad P\ln\frac{P}{P_{eq}} \geq \int D\alpha \quad P\left(1-\frac{P_{eq}}{P}\right)=\int D\alpha \quad (P-P_{eq})=1-1=0.$$

よって H は Lyapunov 関数であり，ある値に漸近する。

次に，実際

$$\int d^3\mathbf{r}\sum_j\left[\frac{\delta G_j(\mathbf{r})}{\delta\alpha_j(\mathbf{r})}+\frac{G_j(\mathbf{r})}{k_B}\frac{\delta S}{\delta\alpha_j(\mathbf{r})}\right]=0$$

となることを示そう。

先ず，第二項が0になることを示そう。ここで $G_i(\mathbf{r})$ として

$$G_i(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} -\nabla\cdot\mathbf{j} \\ \\ -\nabla(\rho\mathbf{u}\mathbf{u}) - \nabla P \\ \\ -\nabla[\mathbf{u}(\varepsilon + P)] \end{pmatrix}$$

とおく。ただし、$\mathbf{j} = \rho\mathbf{u}$ とおいた。$G_i(\mathbf{r})$ は、流体方程式において可逆な変化を表す部分である。
具体的に計算すると，

$$\begin{aligned}
&\sum_i \int d^3\mathbf{r}\ \ G_i(\mathbf{r})\frac{\delta S}{\delta\alpha_i(\mathbf{r})} \\
&= -\int d^3\mathbf{r}\ \ \left[(\nabla\cdot\mathbf{j})\frac{\delta S}{\delta\rho} + \nabla : \left(\frac{\mathbf{jj}}{\rho} + P\mathbf{1}\right)\frac{\delta S}{\delta\mathbf{j}} + \nabla\cdot(\mathbf{u}(\varepsilon + P))\frac{\delta S}{\delta\varepsilon}\right] \\
&= \int d^3\ \ \mathbf{r}\left[(\nabla\cdot\mathbf{j})\frac{1}{T}\left(\mu - \frac{u^2}{2}\right) - (\nabla\cdot(\rho\mathbf{u}\mathbf{u} + P\mathbf{1}))\frac{\mathbf{u}}{T} - [\nabla\cdot(\mathbf{u}(\varepsilon + P))]\frac{1}{T}\right] \\
&= \int d^3\mathbf{r}\ \ \left[\left(\nabla\frac{1}{T}\right)\cdot\mathbf{u}\left(\rho\mu + \rho\frac{u^2}{2} - \varepsilon - P\right) + \rho\mathbf{u}\cdot\left(\frac{1}{T}\nabla\mu\right) - \frac{\mathbf{u}}{T}\cdot\nabla P\right]
\end{aligned}$$

ここで Gibbs-Duhem 関係式

$$Ts = \varepsilon - \rho\mu + P - \rho\frac{u^2}{2}$$

を用いると、

$$\sum_i \int d^3\mathbf{r}\ G_i(\mathbf{r})\frac{\delta S}{\delta\alpha_i(\mathbf{r})} = \int d^3\mathbf{r}\ \mathbf{u}\cdot\left[-Ts\nabla\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\rho}{T}\nabla\mu - \frac{1}{T}\nabla P\right] = \int d\mathbf{r}\ \mathbf{r}\cdot[s\nabla T + \rho\nabla\mu - \nabla P]\frac{1}{T}$$

さらに、

$$sdT = \rho d\mu + dP$$

より

$$s\nabla T + \rho\nabla\mu - \nabla P = 0$$

を用いて求める結果を得る。

$$\frac{\delta G_\rho(\mathbf{r})}{\delta\rho(\mathbf{r}')} = 0$$

より

$$\frac{\delta G_\rho(\mathbf{r})}{\delta\rho(\mathbf{r})} = 0$$

また、

$$\frac{\delta G_{j_i}(\mathbf{r})}{\delta j_k(\mathbf{r}')} = -\delta_{ik}\left(\frac{j_\ell}{\rho}\right)\frac{\partial}{\partial x_\ell}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \frac{j_i}{\rho}\frac{\partial}{\partial x_k}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

よって

$$\frac{\delta G_{j_i}(\mathbf{r})}{\delta j_i(\mathbf{r})} = -\left(\frac{j_\ell}{\rho}\right)\frac{\partial}{\partial x_\ell}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} - \frac{j_i}{\rho}\frac{\partial}{\partial x_k}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} = 0$$

同様にして

$$\frac{\delta G_\varepsilon(\mathbf{r})}{\delta\varepsilon(\mathbf{r})}=0$$

も示される。

次に、方程式の解として平均値の周りでシャープな分布をしているとして、

$$P(\{\alpha\},t)\sim\exp\left[\frac{\Phi(\{\alpha\},t)}{k_B}\right]$$

とおく。k_Bを微小パラメーターとしてWKB的な近似をしてみる。そうすると、Φに対して

$$\begin{aligned}\frac{\partial\Phi}{\partial t}&=-\int d^3\mathbf{r}\sum_i\left(\frac{\delta\Phi}{\delta\alpha_i(\mathbf{r})}\right)G_i(\mathbf{r})\\&\quad+\int d^3\mathbf{r}\sum_{ij}\left(\frac{\delta\Phi}{\delta\alpha_i(\mathbf{r})}\right)\int d^3\mathbf{r}'D_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\left[-\left(\frac{\delta S}{\delta\alpha_j(\mathbf{r}')}\right)+\left(\frac{\delta\Phi}{\delta\alpha_j(\mathbf{r}')}\right)\right]\end{aligned}$$

という Hamilton-Jacobi 型の方程式が得られる。

$$\Phi=-\frac{1}{2}\sum_i\sum_j\int d^3\mathbf{r}\int d^3\mathbf{r}'[\alpha_i(\mathbf{r})-\overline{\alpha}_i(\mathbf{r},t)]\Phi_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}',t)[\alpha_j(\mathbf{r}')-\overline{\alpha}_j(\mathbf{r}',t)]+\cdots$$

とおく。$\overline{\alpha}_i(\mathbf{r},t)$ は時刻 t において最大確率を与える$\alpha_i(\mathbf{r})$ の値である。Hamilton-Jacobi 型方程式を$\alpha_i(\mathbf{r})-\overline{\alpha}_i(\mathbf{r},t)$ について展開すると、

$$\frac{\partial}{\partial t}\overline{\alpha}_i(\mathbf{r},t)=\Psi_i(\mathbf{r},\{\overline{\alpha}\})$$

$$\Psi_i(\mathbf{r},\{\alpha\})\equiv G_i(\mathbf{r},\{\alpha\})+\sum_j\int d^3\mathbf{r}'\;\;D_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\{\alpha\})\frac{\delta S}{\delta\alpha_j(\mathbf{r}')}(\{\alpha\})$$

となる。これが、現象論的発展方程式と同一視すべきものである。

現象論的発展に伴う全エントロピーの増加は

$$\begin{aligned}\frac{dS}{dt}&=\sum_i\int d^3\mathbf{r}\;\;\frac{\partial\alpha_i(\mathbf{r},t)}{\partial t}\frac{\delta S}{\delta\alpha_i(\mathbf{r})}\\&=\sum_i\int d^3\mathbf{r}\;\;G_i(\mathbf{r})\frac{\delta S}{\delta\alpha_i(\mathbf{r})}+\sum_{i,j}\int d^3\mathbf{r}\int d^3\mathbf{r}'\;\;D_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\frac{\delta S}{\delta\alpha_i(\mathbf{r})}\frac{\delta S}{\delta\alpha_j(\mathbf{r}')}\end{aligned}$$

である。第二項は正値二次形式である。また、先に示したように可逆部分はエントロピー生成を伴わない。

$$\sum_i\int d^3\mathbf{r}\;\;G_i(\mathbf{r})\frac{\delta S}{\delta\alpha_i(\mathbf{r})}=0$$

であるから，全エントロピーは増加する。

次に、散逸的部分が現象論的発展方程式と一致するように $D_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ を選ぶのであるが，これらは既に，前節で与えられている。

揺らぎの相関関数を

$$\langle\delta\alpha_i(\mathbf{r})\delta\alpha_j(\mathbf{r}')\rangle=k_B\sigma_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}',t)$$

と表すと、上の WKB 近似で

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\sigma_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}',t) &= \sum_k \int d^3\mathbf{r}'' \frac{\delta G_i(\mathbf{r})}{\delta\alpha_k(\mathbf{r}'')}(\{\overline{\alpha}\})\sigma_{kj}(\mathbf{r}'',\mathbf{r}',t) \\ &+ \sum_k \int d^3\mathbf{r}'' \frac{\delta G_j(\mathbf{r}')}{\delta\alpha_k(\mathbf{r}'')}(\{\overline{\alpha}\})\sigma_{ik}(\mathbf{r},\mathbf{r}'',t) + 2D_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\{\overline{\alpha}\})\end{aligned}$$

となる。

[Langevin 方程式との関連]
　揺らぎを導入した流体方程式を

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial t}j_k + \dfrac{\partial}{\partial x_\ell}(\rho u_k u_\ell) + \dfrac{\partial P}{\partial x_\ell} = \dfrac{\partial}{\partial x_\ell}\sigma'_{k\ell} + R_k(\mathbf{r},t) \\ \dfrac{\partial}{\partial t}\varepsilon + \dfrac{\partial}{\partial x_k}[u_k(\varepsilon+P)] + \nabla\lambda\nabla\left(\dfrac{1}{T}\right) = \dfrac{\partial}{\partial x_k}(u_\ell\sigma'_{\ell k}) + R_\varepsilon(\mathbf{r},t) \end{cases}$$

と表すと、これが Fokker-Planck 方程式と矛盾しないためには、

$$\begin{aligned}\langle R_{j_k}(\mathbf{r},t)R_{j_\ell}(\mathbf{r}',t')\rangle &= 2D_{j_k j_\ell}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\delta(t-t') \\ \langle R_\varepsilon(\mathbf{r},t)R_\varepsilon(\mathbf{r}',t')\rangle &= 2D_{\varepsilon\varepsilon}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\delta(t-t') \\ \langle R_{j_k}(\mathbf{r},t)R_\varepsilon(\mathbf{r}',t')\rangle &= 2D_{j_k\varepsilon}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\delta(t-t')\end{aligned}$$

となることが要請される。

$$D_{j_k j_\ell}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x'_j}\left[\delta_{ij}\delta_{k\ell}\eta T + \delta_{ik}\delta_{j\ell}\left(\zeta - \frac{2}{3}\eta\right)T + \delta_{i\ell}\delta_{jk}\eta T\right]\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$$

とも表現できるので、運動量密度 $\mathbf{j}$ に対する揺動力 $R_{j_k}(\mathbf{r},t)$ を

$$R_{j_k}(\mathbf{r},t) = \frac{\partial}{\partial x_\ell}S_{k\ell}(\mathbf{r},t)$$

とおくことができ、これは

$$\begin{aligned}&\langle S_{ik}(\mathbf{r},t)S_{j\ell}(\mathbf{r}',t')\rangle \\ &= T\left[\eta\left(\delta_{ij}\delta_{k\ell} + \delta_{i\ell}\delta_{jk} - \frac{2}{3}\delta_{ik}\delta_{j\ell}\right) + \zeta\delta_{ik}\delta_{j\ell}\right]\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\delta(t-t')\end{aligned}$$

と仮定することに等しい。$S_{ik}(\mathbf{r},t)$ は「揺動応力」と呼ぶべきものである。

　エネルギーの揺動力の性質を見るためには、全エネルギー密度に対する方程式を内部エネルギー密度に対する式に変換する。

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \mathrm{div}(e\mathbf{u}) + P\mathrm{div}\mathbf{u} + \nabla\lambda\nabla\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\sigma'_{ji} = R_\varepsilon(\mathbf{r},t) - u_k R_{j_k}(\mathbf{r},t)$$

となるから、内部エネルギーに対する揺動力は

$$R_e(\mathbf{r},t) = R_\varepsilon(\mathbf{r},t) - u_k R_{j_k}(\mathbf{r},t)$$

となる。この分散を

$$\langle R_e(\mathbf{r},t)R_e(\mathbf{r}',t')\rangle = 2D_{ee}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\delta(t'-t)$$

とおくと

$$D_{ee}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = D_{\epsilon\epsilon}(\mathbf{r},\mathbf{r}') - u_k(\mathbf{r})D_{j_k\epsilon}(\mathbf{r},\mathbf{r}') - D_{\epsilon j_k}(\mathbf{r},\mathbf{r}')u_k(\mathbf{r}') + u_k(\mathbf{r})D_{k\ell}(\mathbf{r},\mathbf{r}')u_\ell(\mathbf{r}')$$

だから

$$D_{ee}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{\partial^2}{\partial x_n \partial x'_n}\lambda\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + T\sigma'_{ij}\frac{\partial u_i}{\partial x_j}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}').$$

これは

$$R_e(\mathbf{r},t) \equiv -\mathrm{div}\mathbf{q}(\mathbf{r},t) + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}S_{ji}(\mathbf{r},t)$$

とおいて

$$\langle q_k(\mathbf{r},t)q_\ell(\mathbf{r}',t')\rangle = 2\lambda\delta_{k\ell}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$$

とおくことに対応する。つまり、$\mathbf{q}$ は揺動熱流である。通常

$$\lambda = \kappa T^2$$

とおく。このとき

$$\frac{\partial}{\partial x_n}\lambda\frac{\partial}{\partial x_n}\left(\frac{1}{T}\right) = -\kappa\Delta T$$

で、κは「熱伝導率」と呼ばれる。

[例：温度揺らぎ]

平衡熱力学では、ある物理量のゆらぎ X の実現する確率は

$$P(X) \propto e^{S/k_B}$$

で与えられる。このことからエネルギー揺らぎδEの分布が

$$P(\delta E) \propto \exp\left[-\frac{1}{2k_B C_V T^2}(\delta E)^2\right]$$

となることが導かれ

$$\left\langle(\delta E)^2\right\rangle = k_B C_V T^2$$

が導かれる。温度揺らぎに書き換えると、

$$\left\langle(\delta T)^2\right\rangle = \frac{k_B T^2}{C_V}$$

が得られる。これを連続体に拡張すると、温度は巨視的には一様であるが揺らぎは空間依存する。平衡状態では、

$$\langle\delta T(\mathbf{r})\delta T(\mathbf{r}')\rangle = \frac{k_B T^2}{c_V}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$$

ここで c_V は単位体積当たりの熱容量である。

系の境界条件を変えて、高温の熱浴と低温の熱浴との間に系を置くと、系内に熱流が流れ、系は非平衡状態となる。このような場合、非平衡状態の揺らぎを評価する一般原理はないが、平衡からあまり隔たっていなければ、熱力学的に扱うことができる。系を部分系に分けて、それぞれの部分系は局所的な温度やエネルギー密度で表される平衡状態にあるものと考えるのである。エネルギー

は保存量であるから、揺らぎかたとしては、ある部分系での増加は別の部分系での減少を意味するということになる。

簡単のために、流れがない状態におけるエネルギー密度の揺らぎを考えることにしよう。

$$\langle \delta e(\mathbf{r})\delta e(\mathbf{r}')\rangle = k_B \sigma_{ee}(\mathbf{r},\mathbf{r}',t)$$

とおくと、

$$\frac{\partial}{\partial t}\sigma_{ee}(\mathbf{r},\mathbf{r}',t) = \int d^3\mathbf{r}''\frac{\delta\Psi_e(\mathbf{r})}{\delta e(\mathbf{r}'')}(\{\overline{e}\})\sigma_{ee}(\mathbf{r}'',\mathbf{r}',t)+\int d^3\mathbf{r}''\frac{\delta\Psi_e(\mathbf{r}')}{\delta\alpha_k(\mathbf{r}'')}(\{\overline{\alpha}\})\sigma_{ik}(\mathbf{r},\mathbf{r}'',t)+2D_{ee}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\{\overline{\alpha}\})$$

ここで、

$$\Psi_e(\mathbf{r}) = \kappa\Delta T(\mathbf{r})$$

であるから、

$$\frac{\delta\Psi_e(\mathbf{r})}{\delta e(\mathbf{r}'')} = \kappa\Delta\frac{1}{c_V}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}''),\quad \frac{\delta\Psi_e(\mathbf{r}')}{\delta\alpha_k(\mathbf{r}'')}(\{\overline{\alpha}\}) = \kappa\Delta'\frac{1}{c_V}\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}'').$$

よって

$$\frac{\partial}{\partial t}\sigma_{ee}(\mathbf{r},\mathbf{r}',t) = \kappa(\Delta+\Delta')\frac{1}{c_V}\sigma_{ee}(\mathbf{r},\mathbf{r}',t)+2\nabla\kappa T^2\nabla'\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$$

次のような恒等式が成り立つ。

$$2\nabla f(\mathbf{r})\nabla'\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = [\Delta f(\mathbf{r})]\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')-(\Delta+\Delta')f(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$$

よって

$$\frac{\partial}{\partial t}\sigma_{ee}(\mathbf{r},\mathbf{r}',t) = \kappa(\Delta+\Delta')\frac{1}{c_V}g_{ee}(\mathbf{r},\mathbf{r}',t)+[\Delta\kappa T^2]\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$$

となる。ここで

$$g_{ee}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \equiv \sigma_{ee}(\mathbf{r},\mathbf{r}')-c_V T^2\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$$

はエネルギー揺らぎの平衡揺らぎからのずれである。

いま、温度勾配が一定という条件のもとで定常的な揺らぎ相関を求めると、上の式から

$$(\Delta+\Delta')g_{ee}(\mathbf{r},\mathbf{r}',t) = -2c_V(\nabla T)^2\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$$

となり、非平衡条件（ $\nabla T \neq 0$ ）によって誘起される長距離相関 $g_{ee}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ が現れる。

よって次のようなシナリオが考えられる。平衡状態では拡散による空間的相互作用はあらわに出てこないが、系が非平衡状態に置かれるや否や長距離空間相関が現れるのである。これが、反応の不安定化と結合して増幅されると、散逸構造が現れる。